

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-293996**

(43)Date of publication of application : **09.10.2002**

(51)Int.Cl.

C08L 15/00
A63B 37/00
A63B 37/04
C08F 4/54
C08F 4/60
C08K 3/00
C08K 5/14
//(C08L 15/00
C08L 9:00)

(21)Application number : **2001-328604**

(71)Applicant : **JSR CORP**

(22)Date of filing : **26.10.2001**

(72)Inventor : **SONE TAKAO
TADAKI TOSHIHIRO**

(30)Priority

Priority number : **2001015317** Priority date : **24.01.2001** Priority country : **JP**

(54) RUBBER COMPOSITION FOR SOLID GOLF BALL AND THE SOLID GOLF BALL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid golf ball improved in a carry distance, durability and a ball hit feeling, and to provide a rubber composition for producing the solid golf ball.

SOLUTION: This rubber composition for solid golf ball comprises a total of 100 pts.wt. (a) 50-100 pts.wt. of a modified polybutadiene rubber 80-100 mol% in 1,4-cis linkage content, 0-2 mol% in 1,2-vinyl linkage content, modified with a compound bearing alkoxysilyl group and (b) 50-0 pt(s).wt. of a diene rubber other than the component (a), (c) 10-50 pts.wt. of a crosslinkable monomer, (d) 5-80 pts.wt. of an inorganic filler and (e) 0.1-10 pt(s).wt. of an organic peroxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293996

(P2002-293996A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード [*] (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|--------------------------|
| C 0 8 L 15/00 | | C 0 8 L 15/00 | 4 J 0 0 2 |
| A 6 3 B 37/00 | | A 6 3 B 37/00 | L 4 J 0 1 5 |
| | 37/04 | | 4 J 0 2 8 |
| C 0 8 F 4/54 | | C 0 8 F 4/54 | |
| | 4/60 | | 4/60 |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|-----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-328604(P2001-328604) | (71) 出願人 | 000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| (22) 出願日 | 平成13年10月26日 (2001.10.26) | (72) 発明者 | 曾根 卓男 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-15317(P2001-15317) | (72) 発明者 | 但木 稔弘 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平成13年1月24日 (2001.1.24) | (74) 代理人 | 100085224 弁理士 白井 重隆 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ソリッドゴルフボール用ゴム組成物およびソリッドゴルフボール

(57) 【要約】

【課題】 距離、耐久性および打球感が向上した、ソリッドゴルフボールおよびそれを製造し得るゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 1、4-シス結合含量が80～100モル%、1、2-ビニル結合含量が0～2モル%、かつアルコキシシリル基を持つ化合物で変性された変性ポリブタジエンゴム50～100重量部、(b) 上記(a)成分以外のジエン系ゴム50～0重量部【ここで、(a)成分と(b)成分の合計量は100重量部である】、(c) 架橋性モノマー10～50重量部、(d) 無機充填剤5～80重量部、および(e) 有機過酸化化合物0.1～10重量部、を含有するソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

(3)

特開2002-293996

3

4

モル%以下、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下と小さいポリブタジエンを変性したゴムを使用することが開示されている。しかしながら、製造作業性が充分ではなく、また、反発性能や耐久性に関しても更に改善の余地が存在する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、飛距離、耐久性および打球感が向上し、かつ製造作業性に優れた、ソリッドゴルフボールを与え得るゴム組成物を提供する

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記のソリッドゴルフボール用ゴム組成物およびソリッドゴルフボールが提供されて、本発明の上記目的が達成される。

【1】 (a) 1, 4-シス結合含量が80~100モル%、1, 2-ビニル結合含量が0~2モル%、かつアルコキシシリル基を持つ化合物で変性されたポリブタジエンゴム50~100重量部、(b) 上記(a)成分以外のジエン系ゴム50~0重量部【ここで、(a)成分と(b)成分の合計量は100重量部である】、(c) 架橋性モノマー10~50重量部、(d) 無機充填剤5~80重量部、および(e) 有機過酸化物0.1~10重量部、を含有することを特徴とするソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【2】 (a) 変性ポリブタジエンゴムの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.0~3.5である上記【1】記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【3】 (a) 変性ポリブタジエンゴムのムーニー粘度[ML₁₊, (100℃)]が30~100である上記【1】または【2】記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【4】 (a) 成分が、希土類元素系触媒を用いて重合し、引き続きアルコキシシリル基を持つ化合物を反応させて得られる変性ポリブタジエンゴムである上記【1】~【3】いずれか記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【5】 希土類元素系触媒がネオジウム系触媒である上記【4】に記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【6】 アルコキシシリル基を持つ化合物が、エポキシ基

物。

【8】 ソリッドゴルフボールのゴム質の一部または全部が、上記【1】~【7】いずれかに記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物を、架橋、成形したものであることを特徴とするソリッドゴルフボール。

【0007】

【発明の実施の形態】まず、本発明のソリッドゴルフボール用ゴム組成物(以下、単に「ゴム組成物」ともいう)の(a)成分について説明する。上述したように、(a)成分であるアルコキシシリル基を持つ化合物で変性した変性ポリブタジエンゴムは、1, 4-シス結合含量(シス含量)が80~100モル%、好ましくは90~100モル%、1, 2-ビニル結合含量(ビニル含量)が0~2モル%、好ましくは0~1.5モル%、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が好ましくは1.0~3.5、さらに好ましくは1.0~3.3、ムーニー粘度[ML₁₊, (100℃)]が好ましくは30~100、さらに好ましくは50~90.5重量%のトルエン溶液粘度(SV)が好ましくは150~1,500cPs、さらに好ましくは200~1,500cPsである。

(a)変性ポリブタジエンゴムの1, 4-シス結合含量(シス含量)が80モル%未満であると反発性能が劣る。また、1, 2-ビニル結合含量(ビニル含量)が2モル%を超えても反発性能が劣る。さらに、(a)成分のMw/Mnが3.5を超えると反発性能や耐久性が劣る。さらに、(a)成分のムーニー粘度[ML₁₊, (100℃)]が30未満であると反発性能や耐久性が劣り、一方、100を超えると製造作業性が劣る。さらに、(a)成分の25℃における5重量%のトルエン溶液の粘度(SV)が150cPs未満であると反発性能が劣る。

【0008】アルコキシシリル基を持つ化合物によるポリブタジエンの変性は、例えば、重合後のゴム溶液にアルコキシシリル基を持つ化合物を加え反応させることによって行われる。上記変性ポリブタジエンゴムとしては、擬りビング重合性を示す希土類元素系触媒の存在下にブタジエンを重合し、引き続きアルコキシシリル基を持つ化合物を反応させて行うことが好ましい。本発明のゴム組成物が、主たるゴム成分として、1, 4-シス結合含量が大部分を占め、しかも分子量分布の狭く、かつ、溶液粘度が高いポリブタジエンゴムを含有すること、そして、アルコキシシリル基を持つ化合物にてポリブタジエンを変性することにより、製造作業性に優れた

(2)

特開2002-293996

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 1, 4-シス結合含量が80～100モル%、1, 2-ビニル結合含量が0～2モル%、かつアルコキシシリル基を持つ化合物で変性された変性ポリブタジエンゴム50～100重量部、(b) 上記

(a) 成分以外のジエン系ゴム50～100重量部(ここで、(a) 成分と(b) 成分の合計量は100重量部である)、(c) 架橋性モノマー10～50重量部、

(d) 無機充填剤5～80重量部、および(e) 有機過酸化化物0.1～10重量部、を含有することを特徴とするソリッドゴルフボール用ゴム組成物、

【請求項2】 (a) 変性ポリブタジエンゴムの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.0～3.5である請求項1記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物、

【請求項3】 (a) 変性ポリブタジエンゴムのムーニー粘度[ML₁, (100℃)]が30～100である請求項1または2記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物、

【請求項4】 (a) 成分が、希土類元素系触媒を用いて重合し、引き続きアルコキシシリル基を持つ化合物を反応させて得られる変性ポリブタジエンゴムである請求項1～3いずれか1項記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物、

【請求項5】 希土類元素系触媒がネオジウム系触媒である請求項4に記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物、

【請求項6】 アルコキシシリル基を持つ化合物が、エポキシ基またはイソシアナート基を分子中に少なくとも1つ有するアルコキシシラン化合物である請求項1～5いずれか1項記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物、

【請求項7】 アルコキシシリル基を持つ化合物が、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランである請求項1～6いずれか1項記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物、

【請求項8】 ソリッドゴルフボールのゴム質の一部または全部が、請求項1～7のいずれか1項に記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物を、架橋、成形したものであることを特徴とするソリッドゴルフボール、

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ソリッドゴルフボール用ゴム組成物およびソリッドゴルフボールに関す

る。また、本発明は、打球感の向上、飛距離の向上、

一体成形した架橋物からなるワンピースソリッドゴルフボール、さらには硬質のゴム組成物の架橋物からなる1～3層構造のソリッドコアーにカバーを被覆したツーピースソリッドゴルフボール、スリーピースソリッドゴルフボール、フォーピースソリッドゴルフボールなどのマルチピースソリッドゴルフボールがある。これらのソリッドゴルフボールのうち、マルチピースソリッドゴルフボールは、特に飛距離が優れていることから、近年はラウンド用ゴルフボールの主流を占めている。しかし、このマルチピースソリッドゴルフボールは、従来用いられていた糸巻きゴルフボールに比べて、打球感が硬いという欠点を有している。そこで、コアーを軟らかくし、しかも中心に近づくほど軟らかくすることにより、打球時のつぶれを大きくしてマルチピースソリッドゴルフボールの打球感を向上させることが試みられている。しかし、コアーを軟らかくすることによって、耐久性と反発性能(飛距離)が低下する。したがって、打球感が良好で、飛距離が大きく、かつ耐久性の優れたマルチピースソリッドゴルフボールの出現が望まれている。一方、ワンピースソリッドゴルフボールは、主として練習場向けのゴルフボールとして用いられているが、繰り返し打球によって割れや欠けが発生しやすいため、それらの発生をできるかぎり防止することができるよう、優れた耐久性が要求される。さらに、ゴルフ練習者からは、打球感も良好であることが要求されている。

【0003】従来より、マルチピースソリッドゴルフボールのコア、ワンピースゴルフボールの芯部(ソリッドセンター)には、ニッケル系触媒またはコバルト系触媒を用いて合成された1, 4-シス結合含量が80モル%以上を有するポリブタジエンを含有するゴム組成物が、高い反発性と耐久性を有しているのが好適に用いられる。また、希土類元素系触媒を用いて合成されるポリブタジエンについても、同様の用途に使用し得ることが知られている。

【0004】例えば、特公平3-59931号公報、特公平6-80123号公報、特許第2678240号公報、特開平6-79018号公報、特開平11-319148号公報では、希土類元素系ポリブタジエンを使用したゴム組成物がゴルフボール用途に適していることが開示されている。しかしながら、得られたゴルフボールの反発性能や耐久性に関して十分な性能は得られていない。また、製造作業性の面でも十分な性能は得られていない。特開平7-268132号公報には、錫化合物で変性した希土類元素系触媒によるポリブタジエンを主成分とするゴム組成物の使用がゴルフボールの製造に有利であるとされている。

(4)

特開2002-293996

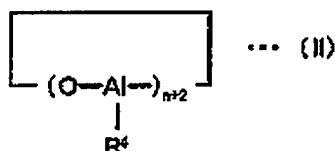
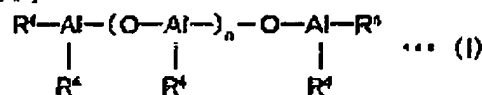
5

6

例えば、ランタン系希土類元素化合物、有機アルミニウム化合物、アルモキサン、ハロゲン含有化合物、必要に応じルイス塩基の組合せよりなる触媒を用いることができる。ランタン系希土類元素化合物としては、原子番号57～71の金属のハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコール、チオアルコール、アミドなどが用いられる。また、有機アルミニウム化合物としては、 $AlR^1R^2R^3$ （ここで、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、同一または異なって、それぞれ水素または炭素数1～8の炭化水素残基を表す）で示されるものが用いられる。アルモキサンは、下記式（I）または下記式（II）で示される構造を有する化合物である。また、ファインケミカル、23、（9）、5（1994）、J. Am. Chem. Soc., 115, 4971（1993）、J. Am. Chem. Soc., 117, 6465（1995）で示されるアルモキサンの会合体でもよい。

【0010】

【化1】



【0011】（式中、 R^4 は、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、 n は2以上の整数である。）

【0012】ハロゲン含有化合物としては、 AlX_nR^5 （ここで、 X はハロゲンであり、 R^5 は、炭素数1～20の炭化水素残基であり、例えばアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、 n は、1、1.5、2または3である）で示されるアルミニウムハライド； Me_3SrCl 、 Me_3SrCl_2 、 $MeSrHCl_2$ 、 $MeSrCl_3$ などのストロンチウムハライド；そのほか、四塩化ケイ素、四塩化スズ、四塩化チタンなどの金属ハライドが用いられる。ルイス塩基は、ランタン系希土類元素化合物を縮化するのに用いられる。例えば、アセチルアセトン、ケントアルコールなどが好適に使用される。なかでも、ランタン系希土類元素化合物としてネオジウム化合物を用いたネオジウム系触媒の使用が、1、4-シス結合が高含量、1、2-ビニル結合が低含量のポリブタジエンゴムを優れた重合活性で得られるの

【0013】また、ランタン系希土類元素化合物（La系化合物）を用いた希土類元素系触媒の存在下でブタジエンを重合させる場合、シス含量および M_w/M_n を上記範囲とするために、ブタジエン/La系化合物は、モル比で1、000～200万、特に5、000～100万とすることが好ましく、また、 $AlR^1R^2R^3/La$ 系化合物は、モル比で1～1、000、特に3～500とすることが好ましい。さらに、ハロゲン化合物/La系化合物は、モル比で0.1～30、特に0.2～15であることが好ましい。ルイス塩基/La系化合物は、モル比で0～30、特に1～10とすることが好ましい。重合にあたっては、溶媒を使用しても、溶媒を使用せずにバルク重合あるいは気相重合してもよい。重合温度は、通常、 $-30^\circ C \sim 150^\circ C$ 、好ましくは $10 \sim 100^\circ C$ である。

【0014】変性ポリブタジエンゴムは、上記の重合に引き続き、ポリマーの活性末端にアルコキシシリル基を持つ化合物を反応させることにより得られる。アルコキシシリル基を持つ化合物としては、エポキシ基またはイソシアネート基を分子内に少なくとも1個有するアルコキシシラン化合物が好適に使用される。具体例としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、（3-グリシジルオキシプロピル）メチルジメトキシシラン、（3-グリシジルオキシプロピル）メチルジエトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）トリメトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）トリエトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）メチルジメトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの縮合物、（3-グリシジルオキシプロピル）メチルジメトキシシランの縮合物などのエポキシ基含有アルコキシシラン；3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、（3-イソシアネートプロピル）メチルジメトキシシラン、（3-イソシアネートプロピル）メチルジエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランの縮合物、（3-イソシアネートプロピル）メチルジメトキシシランの縮合物などのイソシアネート基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。

【0015】また、上記アルコキシシリル基を持つ化合物を活性末端に反応させる際、反応を促進させるためにルイス酸を添加することもできる。ルイス酸が触媒として用いられる場合、反応を促進させ、変性ポリマーの重合

(5)

特開2002-293996

7

それ自体公知の方法を用いることができる。例えば、本願出願人による特開平11-35633号公報に記載されている方法、特開平7-268132号公報に記載されている方法などを採用することができる。

【0017】次に、(b)成分である上記(a)成分以外のジエン系ゴムについて説明する。(b)成分は、本発明のゴム組成物の必須の成分ではなく、本発明の目的の達成を損なわない範囲で、所望により配合される成分である。(b)成分の具体例としては、シス含量が80モル%未満の、あるいはMw/Mnが3.5を超える未変性または変性ポリブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)などを挙げることができる。これらは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0018】次に、(c)成分である架橋性モノマーについて説明する。この(c)架橋性モノマーは、ラジカル開始剤として機能する下記に説明する有機過酸化物が分解して発生するラジカルにより重合すると共に、上記(a)成分および(b)成分の架橋を促進するように作用する。本発明のゴム組成物に配合される架橋性モノマーは、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の1価または2価の金属塩であることが好ましく、その具体例として下記のことを挙げることができる。

【0019】(i)アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、ソルビン酸、チグリン酸、ケイヒ酸、およびアコニット酸。これらは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

(ii)上記(i)の不飽和酸のZn、Ca、Mg、Ba、およびNaの各塩。これらは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。また、上記(i)の不飽和酸と上記(ii)の金属塩とは、組み合わせて用いることができる。なお、上記 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩は、そのまま基材ゴムなどと混合する通常の手法以外に、あらかじめ酸化亜鉛などの金属酸化物を練り込んだゴム組成物中にアクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸を添加し練り込んでゴム組成物中で α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とを反応させて、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としたものであってもよい。(c)架橋性モノマーは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0020】次に、(d)成分である無機充填剤について、

8

イ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなどを挙げることができる。なかでも、酸化亜鉛、硫酸バリウム、シリカの使用が好ましい。これらの無機充填剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0021】次に、(e)成分である有機過酸化物について説明する。本発明のゴム組成物に配合される(e)有機過酸化物は、(a)成分および(b)成分からなるゴム成分、ならびに(c)架橋性モノマーの、架橋反応、グラフト反応、重合反応などの開始剤として作用する。有機過酸化物の好適な具体例として、例えばジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(4-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(4-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0022】本発明のゴム組成物に含有される上記(a)成分および(b)成分、(c)架橋性モノマー、(d)無機充填剤、(e)有機過酸化物の割合は、以下のとおりである。

(a)変性ポリブタジエンゴム 50~100重量部、好ましくは60~100重量部、(b)上記(a)成分以外のジエン系ゴム 50~0重量部、好ましくは40~0重量部【ここで、(a)成分と(b)成分との合計量は100重量部】である。(a)~(b)成分において、(a)成分の配合量が50重量部未満では、ソリッドゴルフボールとしての反応性が充分ではなく、このため初速度が増加せず飛距離が伸びないため好ましくない。

(c)架橋性モノマーの配合量は、(a)~(b)成分の合計量100重量部に対し、10~50重量部、好ましくは10~40重量部である。10重量部未満では、ソリッドゴルフボールとしての反応性が充分ではなく、このため初速度が低下し飛距離も低下し、一方、50重量部を超えると、硬くなりすぎて打球感が悪くなる。

【0023】(d)無機充填剤の配合量は、(a)~(b)成分の合計量100重量部に対し、5~80重量部、好ましくは5~70重量部である。5重量部未満では、得られるソリッドゴルフボールが軽くなりすぎ、一方、80重量部を超えると、得られるソリッドゴルフボールが重くなりすぎる。

(e)有機過酸化物の配合量は、(a)~(b)成分の合計量100重量部に対し、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。0.1重量部未満では、

(5)

特開2002-293996

9

れる。

【0024】本発明のゴム組成物には、上記(a)成分および(b)成分、(c)架橋性モノマー、(d)無機充填剤、(e)有機過酸化物の他に、所望により、酸化亜鉛などの架橋助剤；ステアリン酸などの滑剤；酸化防止剤などを配合してもよい。

【0025】本発明のゴム組成物から、架橋、成形されて製造されるソリッドゴルフボールの代表例を図面を参照しつつ説明する。図1は、ワンピースソリッドゴルフボールを示す概略断面図であり、図1中、1は本体部分で、1aはディンプルである。本体部分1は、ゴム質（すなわち、本発明のゴム組成物の架橋成形体からなるゴム質）により構成されている。図2は、ツーピースソリッドゴルフボールを示す概略断面図である。11はコア、12はカバーであり、このカバー12は、上記コア11を被覆している。そして、12aは、ディンプルである。コア11は、ゴム質から構成されている。図3は、スリーピースソリッドゴルフボールを示す概略断面図であり、21は内層コア、22は外層コアで、23はカバーであり、23aはディンプルである。このスリーピースソリッドゴルフボールでは、内層コア21と外層コア22とでソリッドコアを構成している。上記内層コア21あるいは外層コア22が、または内層コア21と外層コア22の両方がゴム質により構成されている。また、スリーピースソリッドゴルフボールの外層コア22の密度は、内層コア21のそれよりも大であることが好ましい。回転数保持性の点で好ましい。例えば、外層コア22に W_1O_1 などの比重の大きい充填剤を配合し、内層コア21に ZnO などの比重の小さい充填剤を配合することにより、上記のようにすることができる。

【0026】次に、本発明のゴム組成物を用いて、ソリッドゴルフボールを製造する方法を説明する。まず、ワンピースソリッドゴルフボールの本体部分、ツーピースソリッドゴルフボールのコアおよびスリーピースソリッドゴルフボールの内層コアは、それぞれに応じ、本発明のゴム組成物を所定の金型に入れ、プレスにより架橋成形される。架橋条件としては、130～180℃の温度で、10～50分間であることが好ましい。この架橋成形時の温度は、2段階以上変えてもよい。スリーピースソリッドゴルフボールでは、上記のようにして得られた内層コアの外側に外層コア用ゴム組成物を所望の厚みにシート状にしたものを貼りつけてプレスで架橋成形することによって2層構造のソリッドコアを形成させることができる。なお、ワンピースソリッドゴルフ

10

リーピースソリッドゴルフボールのカバーは、アイオノマー樹脂などを主材とする樹脂成分に、必要に応じて二酸化チタンなどの無機白色顔料、光安定剤などの添加剤を適宜配合したカバー用組成物を上記コアに被覆することによって形成される。被覆にあたっては、通常、インジェクション成形法が採用されるが、これに制限されない。また、ワンピースソリッドゴルフボールにおいては本体部分の成形時に、ツーピースソリッドゴルフボールやスリーピースソリッドゴルフボールにおいてはカバーの成形時に、必要に応じて、所望のディンプルが形成される。フォーピースソリッドゴルフボールも、スリーピースソリッドゴルフボールと同様にして、本発明のゴム組成物から製造することができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例に制限されるものではない。

【0029】合成例1〔変性ポリブタジエンゴム

(A)：HPB(A)の合成〕

窒素置換した内容積5Lのオートクレーブに、窒素下シクロヘキサン2.5kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに、あらかじめオクタン酸ネオジウム(0.18mmol)およびアセチルアセトン(0.37mmol)を含んだシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン(18.5mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(3.9mmol)のシクロヘキサン溶液および塩化ジエチルアルミニウム(0.370mmol)のシクロヘキサン溶液を混合し、オクタン酸ネオジウムの5倍モルの1,3-ブタジエン(0.90mmol)と25℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、50℃で30分間重合を行った。1,3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。次いで、重合溶液の温度を50℃に保ち、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(5.40mmol)を添加した。その後、30分間放置し、2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥し、重合体を得た。この重合体の1,4-シス結合含量は97.8モル%、1,2-ビニル結合含量は1.0モル%、 M_w/M_n は2.4、ムーニー粘度 $[ML_{1+1}(100^\circ C)]$ は41、トルエン溶液粘度は210であった。

【0030】合成例2〔変性ポリブタジエンゴム

(B)：HPB(B)の合成〕

2.5kgのシクロヘキサンの溶液に、窒素置換した内容積5Lのオートクレーブに、窒素下シクロヘキサン2.5kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。

(7)

特開2002-293996

11

12

ジイソブチルアルミニウムの添加量を4.5mmolに変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

合成例4【変性ポリブタジエンゴム(D):HPB(D)の合成】

メチルアルモキサンの添加量を9.2mmol、水素化ジイソブチルアルミニウムの添加量を3.2mmolに変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

【0031】合成例5【変性ポリブタジエンゴム(E):HPB(E)の合成】

メチルアルモキサンの添加量を9.2mmol、水素化ジイソブチルアルミニウムの添加量を5.0mmolに変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

合成例6【変性ポリブタジエンゴム(F):HPB(F)の合成】

メチルアルモキサンの添加量を9.2mmol、水素化ジイソブチルアルミニウムの添加量を1.6mmolに変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

合成例7【変性ポリブタジエンゴム(G):HPB

* (G)の合成】

メチルアルモキサンの添加量を5.1mmolに変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

合成例8【変性ポリブタジエンゴム(H):HPB(H)の合成】

メチルアルモキサンの添加量を9.2mmolに、また、変性剤をポリメリックタイプのジフェニルメタンイソシアナート(5.4mmol)に変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

【0032】HPB(H)は特開平11-164912号公報に記載された変性剤(ポリメリックタイプのジフェニルメタンイソシアナート)を使用した比較用の変性ポリブタジエンゴムであり、表1中のBR01、BR03、BR11、BR18は、変性剤を使用しない未変性ポリブタジエンゴムである。表1中の溶液粘度(SV)は、予め調製したポリマーを5重量%含有するトルエン溶液をCannon-Fenske粘度計を使用し、25℃の恒温槽中で測定した。

【0033】

* 【表1】

| 合成例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|------|------|------|
| ポリブタジエン | HPB(A) | HPB(B) | HPB(C) | HPB(D) | HPB(E) | HPB(F) | HPB(G) | HPB(H) | BR01 | BR03 | BR11 | BR18 |
| 重合条件 | | | | | | | | | | | | |
| 重合触媒 | Nd系 | Nd系 | Nd系 | Nd系 | Nd系 | Nd系 | Nd系 | Nd系 | N系 | N系 | N系 | N系 |
| 変性剤 | Si | Si | Si | Si | Si | Si | Si | MDI | 未変性 | 未変性 | 未変性 | 未変性 |
| 物性 | | | | | | | | | | | | |
| ムーニー粘度 | 41 | 40 | 35 | 55 | 28 | 105 | 43 | 44 | 45 | 34 | 43 | 59 |
| 1,4-シス含量 | 97.0 | 98.1 | 97.5 | 98.3 | 98.1 | 98.5 | 97.6 | 97.5 | 95 | 94.5 | 90 | 96 |
| 1,2-ビニル含量 | 1 | 1.1 | 1.2 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.0 |
| 溶液粘度(SV) | 210 | 205 | 165 | 390 | 115 | 1120 | 360 | 330 | 150 | 75 | 270 | 590 |
| Mw/Mn | 2.4 | 3.2 | 2.9 | 3.1 | 3.1 | 2.9 | 4.1 | 3.1 | 4.0 | 2.4 | 4.3 | 4.4 |

【0034】

BR01:JSR(株)製、ポリブタジエンゴム

BR03:JSR(株)製、ポリブタジエンゴム

BR11:JSR(株)製、ポリブタジエンゴム

BR18:JSR(株)製、ポリブタジエンゴム

Si:3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン

MDI:ポリメリックタイプのジフェニルメタンイソシアナート

【0035】実施例1~6および比較例1~4

上記表1に示す各種ポリブタジエンを用い、該ポリブタジエンを下記表2に示す条件で重合し、重合体を調製した。

巻き付き試験の条件:温度70℃、ニップ幅1.4m/m、回転数20rpm/24rpm。

【0036】ここで、ロール加工性の評価は、下記のようにして求めた。なお、ロール加工性は、数値の大きいほど、良好である(表3、表4の評価も同じ)。

5:ロールにきれいに巻きつき、表面も滑らかである。

4:ロールに巻きつき、表面にざらつきがない。

3:ロールに巻きつくが、表面にざらつきがある。

2:ロールに巻きつくが、表面に穴が空き汚い。

1:ロールに巻きつかない。

【0037】表2から、実施例1~6のロール加工性は、比較例1~4に比べて良好であり、2と3が比較例1~4に比べて良好である。

(8)

特開2002-293996

13

作製した。比較例2および3は特開平11-164912号公報に記載された変性剤（ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート）を使用し作成したものである。比較例4は、従来の標準的なツーピースソリッドゴルフボールである。得られたツーピースソリッドゴルフボールについて、その重量、コンプレッション（PGA表示）、ボール初速、飛距離およびハンマリング耐久性を測定した。その結果を表2に示す。また、得られたソリッドゴルフボールをトッププロ10人によりウッド1番クラブで実打して、その打球感を調べた。その結果も表2に併せて示す。

【0039】上記ボール初速、飛距離およびハンマリング耐久性の測定方法ならびに打球感の評価方法は、次に示すとおりである。

（1）ボール初速：ツルテンパー社製スイングロボットにウッド1番クラブを取り付け、ボールをヘッドスピード45m/秒で打撃し、その時のボール初速（m/秒）を測定した。

（2）飛距離（キャリー）：ツルテンパー社製スイングロボットにウッド1番クラブを取り付け、ボールをヘッドスピード45m/秒で打撃した時のボールの落下点までの距離（ヤード）を測定した。

（3）ハンマリング耐久性：ボールを45m/秒の速度*

14

*で衝突板に繰り返し衝突させ、ボールが破壊するまでの衝突回数を調べ、比較例4のボールが破壊するまでの回数を100とした指数で示した。

【0040】（4）打球感の評価方法：トッププロ10人による実打テストで評価した。打球感の評価にあたっては、従来の標準的なツーピースソリッドゴルフボールである比較例4のボールを比較の対象として打球感を評価した。評価基準は次の通りであり、評価結果を表中に表示する際も同様の記号で表示するが、その場合は評価にあたった10人のうち8人以上が同じ評価を下したことを示している。

評価基準：

○：比較例4のボールより打球感がソフトで良い。

△：比較例4のボールと打球感が同等である。

×：比較例4のボールより打球感が硬くて悪い。

【0041】表2に示される結果から、実施例1～6のボールは、比較例1～3のボールに比べて、飛距離が大きく、かつ耐久性が優れており、しかも従来の標準的なツーピースソリッドゴルフボールである比較例4のボールに比べて、打球感が良好であった。

【0042】

【表2】

| | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 配合割合(重量部) | | | | | | | | | | |
| ポリブタジエン | | | | | | | | | | |
| HPB(A) | 100 | 60 | | | | | 30 | | | |
| HPB(B) | | | 100 | 60 | | | | | | |
| HPB(C) | | | | | 100 | 60 | | | | |
| HPB(H) | | | | | | | | 100 | 60 | |
| BR11 | | 40 | | 40 | | 40 | 70 | | 40 | 100 |
| ジアクリル酸亜鉛 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 酸化亜鉛 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| ジクミルパーオキシド | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| 酸化防止剤* | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| ロール加工性 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 | 3 | 4 | 4 |
| 重量(g) | 43.8 | 45.4 | 45.5 | 45.5 | 45.4 | 45.4 | 45.4 | 45.5 | 45.5 | 45.4 |
| コンプレッション(PGA) | 91 | 90 | 91 | 90 | 90 | 89 | 90 | 90 | 91 | 90 |
| ボール初速(m/s) | 69.9 | 68.9 | 69.3 | 68.4 | 67.3 | 66.9 | 64.8 | 66.5 | 66.3 | 63.5 |
| 飛距離(ヤード) | 241 | 239 | 239 | 238 | 236 | 234 | 228 | 234 | 231 | 222 |
| ハンマリング耐久性* | 156 | 151 | 158 | 153 | 147 | 144 | 119 | 139 | 138 | 100 |
| 打球感 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |

【0043】*）酸化防止剤：吉富製薬社製、ヨシノックス425

**）比較例4を100とした指数であり、数値の高いほど良好。

【0044】実施例1～6のボールは比較例4の

よび7は、特開平11-164912号公報に記載された変性剤（ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート）を使用して作成したものである。比較例8は、従来の標準的なワンピースソリッドゴルフボールである。比較例9は、従来の標準的なツーピースソリッドゴルフボールである。

(9)

特開2002-293996

15

16

果を表3に示す。ただし、打球感の評価にあたっては、従来の標準的ワンピースソリッドゴルフボールである比較例8のボールを比較の対象とした。

【0046】表3に示された結果から明かなように、これらのワンピースソリッドゴルフボールにおいても、実施例7～12のソリッドゴルフボールは、比較例5～*

*7のソリッドゴルフボールに比べて、飛距離が大きく、かつ耐久性が優れ、しかも従来の標準的ワンピースソリッドゴルフボールである比較例8のソリッドゴルフボールに比べて、打球感が良好であった。

【0047】

【表3】

| | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 配合割合(重量部) | | | | | | | | | | |
| ポリブタジエン | | | | | | | | | | |
| HPB(A) | 100 | 60 | | | | | 30 | | | |
| HPB(B) | | | 100 | 60 | | | | | | |
| HPB(G) | | | | | 100 | 60 | | | | |
| HPB(H) | | | | | | | | 100 | 60 | |
| BR11 | | 40 | | 40 | | 40 | 70 | | 40 | 100 |
| メタクリル酸亜鉛 | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 |
| 酸化亜鉛 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| ジクモルパーオキシサイド | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 酸化防止剤* | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| ロール加工性 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 重量(g) | 45.4 | 45.4 | 45.6 | 45.4 | 45.4 | 45.4 | 45.4 | 45.4 | 45.5 | 45.4 |
| コンプレッション(PGA) | 81 | 80 | 81 | 81 | 80 | 80 | 80 | 81 | 80 | 80 |
| ボール初速(m/s) | 64.1 | 63.9 | 64 | 63.9 | 63.3 | 62.9 | 60.7 | 62.3 | 62.1 | 60 |
| 飛距離(ヤード) | 226 | 225 | 225 | 224 | 220 | 219 | 213 | 218 | 217 | 211 |
| ハンマリング耐久性* | 157 | 156 | 156 | 156 | 149 | 145 | 119 | 144 | 141 | 100 |
| 打球感 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | — |

【0048】*）比較例8を100とした指数であり、数値の高いほど良好。

【0049】実施例13～16および比較例9～11
表4に示す配合の配合材料をニーダーおよびロールで混練してゴム組成物を調製し、得られたゴム組成物を150℃で30分間加圧架橋成形して、直径38.5mmのコアーを得た。次に、得られたコアーにアイオノマー樹脂(商品名:サーリン、デュボン社製)100重量部と二酸化チタン2重量部との混合物からなるカバー用組成物をインジェクション成形法で被覆してカバーを形成し、外径42.7mmのツーピースソリッドゴルフボールを作製した。得られたツーピースソリッドゴルフボールについて、上記実施例1と同様に、重量、コンプレッション(PGA)、ボール初速、飛距離、ハンマリング

耐久性を測定し、打球感を評価した。その結果を表4に示す。ただし、打球感の評価にあたっては、従来の標準的ツーピースソリッドゴルフボールである比較例4のボールを比較の対象とした。

【0050】表4に示された結果から明かなように、これらのツーピースソリッドゴルフボールにおいても、実施例13～16のソリッドゴルフボールは、比較例4、9～11のソリッドゴルフボールに比べて飛距離が大きく、かつ耐久性が優れ、しかも従来の標準的ツーピースソリッドゴルフボールである比較例4のソリッドゴルフボールに比べて、打球感が良好であった。

【0051】

【表4】

(10)

特開2002-293996

17

18

| | 実施例 | | | | | 比較例 | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 3 | 13 | 14 | 15 | 16 | 4 | 9 | 10 | 11 |
| 配合割合(重量部) | | | | | | | | | |
| ポリブタジエン | | | | | | | | | |
| HPB(B) | 100 | | | | | | | | |
| HPB(C) | | 100 | | | | | | | |
| HPB(D) | | | 100 | | | | | | |
| HPB(E) | | | | 100 | | | | | |
| HPB(F) | | | | | 100 | | | | |
| BR11 | | | | | | 100 | | | |
| BR01 | | | | | | | 100 | | |
| BR03 | | | | | | | | 100 | |
| BR18 | | | | | | | | | 100 |
| ジアクリル酸亜鉛 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 酸化亜鉛 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| ジクミルパーオキシライド | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| 酸化防止剤* | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| ロール加工性 | 6 | 5 | 4 | 5 | 4 | 4 | 3 | 3 | 3 |
| 重量(g) | 45.3 | 45.4 | 45.5 | 45.5 | 45.5 | 45.4 | 45.4 | 45.4 | 45.4 |
| コンプレッション(PGA) | 91 | 90 | 91 | 90 | 90 | 90 | 91 | 90 | 90 |
| ボール初速(m/s) | 69.3 | 67.4 | 71.8 | 68.9 | 68.7 | 63.5 | 61.9 | 61.3 | 68.7 |
| 飛距離(ヤード) | 239 | 237 | 247 | 235 | 236 | 222 | 211 | 208 | 236 |
| ハンマリング耐久性** | 158 | 144 | 165 | 142 | 141 | 109 | 99 | 93 | 131 |
| 打球感 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | — | △ | △ | △ |

【0052】

【発明の効果】本発明のソリッドゴルフボール用ゴム組成物より得られるソリッドゴルフボールは、製造作業性に優れ、打球感が良好で、飛距離が大きく、かつ耐久性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】ワンピースソリッドゴルフボールの一例を示す概略断面図である。

【図2】ツーピースソリッドゴルフボールの一例を示す概略断面図である。

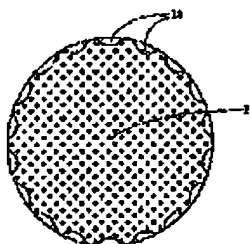
20*【図3】スリーピースソリッドゴルフボールの一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

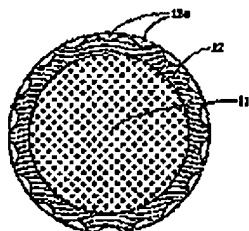
- 1 本体部分
- 1a、2a、3a デインブル
- 11 コア
- 21 内層コア
- 22 外層コア
- 12、23 カバー

*

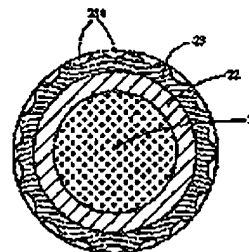
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

特許庁長官

特許代理人

特許代理人

特許代理人

(11)

特開2002-293996

F ターム(参考) 4J002 AC052 AC111 DE107 DG047
DJ007 DJ017 EG026 EG036
EG056 EK008 FD017 FD148
GC01
4J015 DA04 DA14
4J028 AA01A AB00A AC49A BA00A
BA01B BB00A BB01B BC18B
BC25B EA01 EB13 EC01
GA11